

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

AL

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nlegungsschrift
10 DE 42 24 301 A 1

21 Aktenzeichen: P 42 24 301.7
22 Anmeldetag: 23. 7. 92
23 Offenlegungstag: 27. 1. 94

51 Int. CL 5:
G 01 N 21/35
G 01 N 33/22
// C 07 D 487/22, C 08 B
47/00, 47/04, 23/01,
57/00

DE 42 24 301 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Albert, Bernhard, Dr., 6701 Maxdorf, DE; Kipper,
Jürgen, Dr., 7500 Karlsruhe, DE; Varnvskaris,
Christos, Dr., 6701 Kallstadt, DE; Beck, Karin
Heidrun, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

54 Verwendung von im IR-Bereich absorbierenden Verbindungen als Markierungsmittel für Flüssigkeiten

57 Verwendung von Verbindungen aus der Klasse der Phthalocyanine, der Naphthalocyanine, der Nickel-Dithiolan-Komplexe, der Aminiumverbindungen von aromatischen Aminen, der Methinfarbstoffe oder der Azulenquadratsäurefarbstoffe, die ihr Absorptionsmaximum im Bereich von 700 bis 1200 nm aufweisen, als Markierungsmittel für Flüssigkeiten.

DE 42 24 301 A 1

2002

B. A. T. INC.

7.888 080 8887

14:42 05/05/97

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen aus der Klasse der metallfreien oder metallhaltigen Phthalocyanine, der metallfreien oder metallhaltigen Naphthalocyanine, der Nickel-Dithiolen-Komplexe, der Aminiumverbindungen von aromatischen Aminen, der Methinfarbstoffe oder der Azulenquadra-
 5 draurefarbstoffe, die ihr Absorptionsmaximum im Bereich von 700 bis 1200 nm aufweisen, als Markierungsmittel für Flüssigkeiten.

Es ist häufig erforderlich, Flüssigkeiten zu markieren, um in der Folge, z. B. bei ihrer Anwendung, mittels geeigneter Methoden die so markierten Flüssigkeiten wieder zu detektieren.

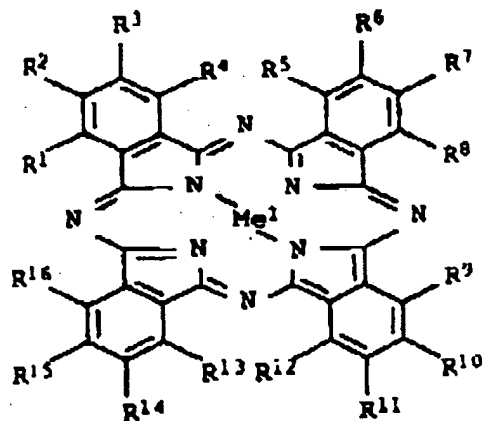
Beispielsweise kann auf diese Weise Heizöl von Dieselöl unterschieden werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, geeignete Verbindungen, die sich als Markierungsmittel eignen, bereitzustellen. Die Markierungsmittel sollten im nahen Infrarot eine ausreichend starke Absorption aufweisen, so daß die Detektion mit üblichen Photometern, die in diesem Bereich empfindlich sind, erfolgen kann.

Demgemäß wurde gefunden, daß sich die eingangs näher bezeichneten Verbindungen vorteilhaft als Markierungsmittel eignen.

Metallhaltige Phthalocyanine oder Naphthalocyanine weisen in der Regel Lithium (zweimal), Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO, TiO oder AlCl als Zentralatom auf.

Geeignete Phthalocyanine gehorchen z. B. der Formel Ia

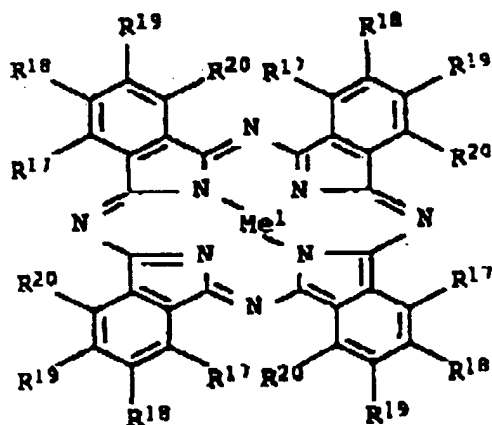


(Ia).

in der

Me¹ zweimal Wasserstoff, zweimal Lithium, Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO, TiO, AlCl oder Si(OH)₃, mindestens 4 der Reste R¹ bis R¹⁶ unabhängig voneinander einen Rest der Formel W-X¹, worin W für eine chemische Bindung, Schwefel, Imino, C₁-C₄-Alkylimino oder Phenylimino und X¹ für C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist und durch Phenyl substituiert sein kann, oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl stehen, und
 40 gegebenenfalls die übrigen Reste R¹ bis R¹⁶ Wasserstoff, Halogen, Hydroxysulfonyl oder C₁-C₄-Dialkylsulfonyl bedeuten.

Geeignete Phthalocyanine gehorchen weiterhin z. B. der Formel Ib



(Ib).

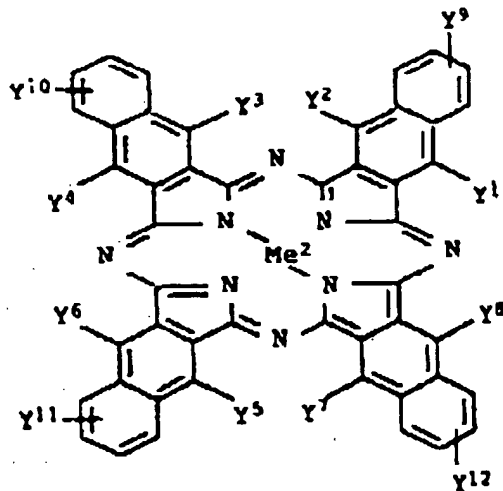
in der

R¹⁷ und R¹⁸ oder R¹⁸ und R¹⁹ oder R¹⁹ und R²⁰ zusammen jeweils einen Rest der Formel X²-C₃H₄-X³, worin einer der beiden Reste X² und X³ für Sauerstoff und der andere für Imino oder C₁-C₄-Alkylimino steht, und
 65 R¹⁹ und R²⁰ oder R¹⁷ und R²⁰ oder R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Halogen

bedeuten und

Me¹ die obengenannte Bedeutung besitzt.

Geeignete Naphthalocyanine gehorchen z. B. der Formel II



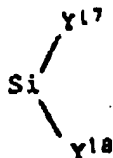
(II),

in der

Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷ und Y⁸ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, C₁–C₂₀-Alkyl oder C₁–C₂₀-Alkoxy, wobei die Alkylgruppen jeweils durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können und gegebenenfalls durch Phenyl substituiert sind.

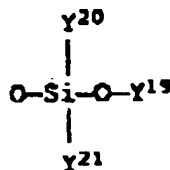
Y⁹, Y¹⁰, Y¹¹ und Y¹² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁–C₂₀-Alkyl oder C₁–C₂₀-Alkoxy, wobei die Alkylgruppen jeweils durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können, Halogen, Hydroxysulfonyl oder C₁–C₄-Dialkylsulfamoyl und

Me² zweimal Wasserstoff, zweimal Lithium, Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO, TiO, AlCl oder den Rest



bedeuten, wobei

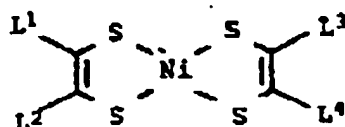
Y¹⁷ und Y¹⁸ unabhängig voneinander jeweils für Hydroxy, C₁–C₂₀-Alkoxy, C₁–C₂₀-Alkyl, C₂–C₂₀-Alkenyl, C₃–C₂₀-Alkenyloxy oder einen Rest der Formel



stehen, worin Y¹⁹ die Bedeutung von C₁–C₂₀-Alkyl, C₂–C₂₀-Alkenyl oder C₄–C₂₀-Alkadienyl und Y²⁰ und Y²¹ unabhängig voneinander jeweils die Bedeutung von C₁–C₁₂-Alkyl, C₂–C₁₂-Alkenyl oder des obengenannten Rests OY¹⁹ besitzen.

Von besonderem Interesse sind dabei Naphthalocyanine der Formel II, in der mindestens einer der Reste Y¹ bis Y⁸ von Wasserstoff verschieden sind.

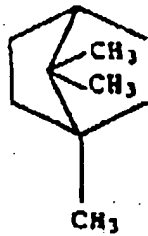
Geeignete Nickel-Dithiolen-Komplexe gehorchen z. B. der Formel III



(III),

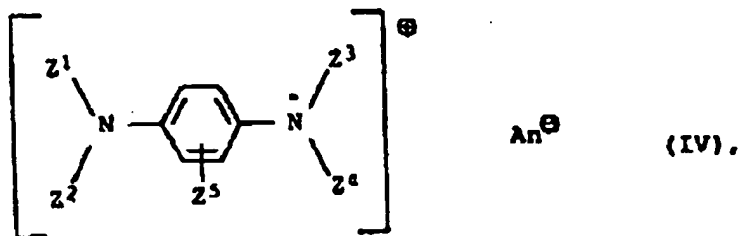
in der

L^1, L^2, L^3 und L^4 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Phenyl, C_1-C_{20} -Alkylphenyl, C_1-C_{20} -Alkoxyphenyl, wobei die Alkylgruppen jeweils durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können, der L^1 und L^2 und/oder L^3 und L^4 jeweils zusammen den Rest der Formel

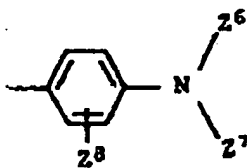


bedeuten.

Geeignete Aminiumverbindungen gehorchen z. B. der Formel IV

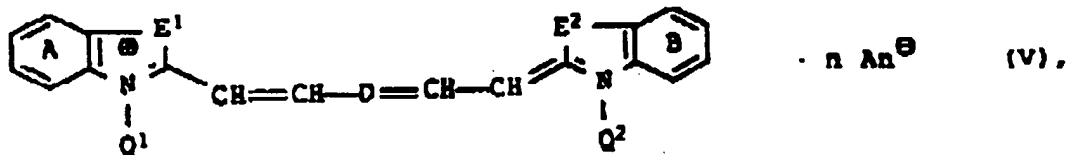


in der Z^1, Z^2, Z^3 und Z^4 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1-C_{20} -Alkanoyl oder einen Rest der Formel



worin Z^6 für Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, oder C_1-C_{20} -Alkanoyl, Z^7 für Wasserstoff oder C_1-C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, und Z^8 für Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist oder Halogen stehen, und An^{\oplus} das Äquivalent eines Anions bedeuten.

Geeignete Methinfarbstoffe gehorchen z. B. der Formel V

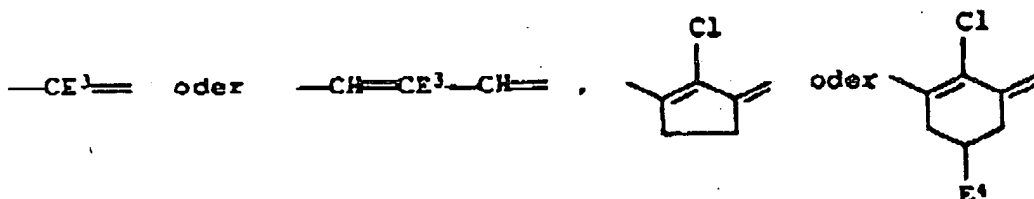


in der die Ringe A und B unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls benzoanelliert sind und substituiert sein können.

E^1 und E^2 unabhängig voneinander jeweils Sauerstoff, Schwefel, Imino oder einen Rest der Formel

$-C(CH_3)_2-$ oder $-CH=CH-$.

Den Rest der Formel

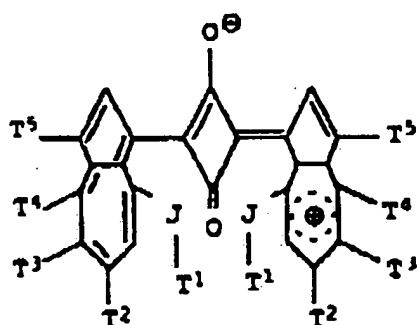


worin E^3 für Wasserstoff, C_1 – C_6 -Alkyl, Chlor oder Brom und E^4 für Wasserstoff oder C_1 – C_6 -Alkyl stehen,
 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander jeweils Phenyl, C_3 – C_7 -Cycloalkyl, C_1 – C_{12} -Alkyl das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und gegebenenfalls durch Hydroxy, Chlor, Brom, Carboxyl, C_1 – C_6 -Alkoxy-carbonyl, Acryloyloxy, Methacryloyloxy, Hydroxysulfonyl, C_1 – C_7 -Alkanoylamino, C_1 – C_6 -Alkylcarbamoyl, C_1 – C_6 -Alkylcarbamoyloxy oder einen Rest der Formel $G^*(K)_3$, worin G für Stickstoff oder Phosphor und K für Phenyl, C_3 – C_7 -Cycloalkyl oder C_1 – C_{12} -Alkyl stehen, substituiert sind,

An^\ominus das Äquivalent eines Anions und

n 1, 2 oder 3 bedeuten.

Geeignete Azulenquadratsäurefarbstoffe gehorchen z. B. der Formel VI



in der

[C_1 – C_{12} -Alkylen.

T^1 Wasserstoff, Halogen, Amino, Hydroxy, C_1 – C_{12} -Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Carboxyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Cyano oder einen Rest der Formel $\text{—NT}^7\text{—CO—T}^6$, $\text{—CO—NT}^6\text{T}^7$ oder $\text{O—CO—NT}^6\text{T}^7$, worin T^6 und T^7 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C_1 – C_{12} -Alkyl, C_3 – C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, 2,2,5,6-Tetramethylpiperidin-4-yl oder Cyclohexylaminocarbonyl stehen, und

T^2 , T^3 , T^4 und T^5 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C_1 – C_{12} -Alkyl, das gegebenenfalls durch Halogen, Amino, C_1 – C_{12} -Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Carboxyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy-carbonyl oder Cyano substituiert ist, bedeuten,

mit der Maßgabe, daß wenn T^5 Wasserstoff bedeutet, an einem oder beiden Azulenringen die Ringpositionen der Substituenten $J\text{—T}^1$ und T^4 innerhalb eines Azulenrings auch gegeneinander vertauscht sein können.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl-, Alkylen- oder Alkenylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

In Formel Ia, II, III oder IV sind geeignete C_1 – C_{20} -Alkylreste, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 3,5,5,7-Tetramethylnonyl, Isotridecyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen — vgl. dazu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436), Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxahexyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl oder 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl.

In Formel I oder II ist geeignetes C_1 – C_{20} -Alkyl, das durch Phenyl substituiert ist, z. B. Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.

In Formel II, III oder IV sind geeignete C_1 – C_{20} -Alkoxyreste, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Isooctyloxy, Nonyloxy, Isononyloxy, Decyloxy, Isodecyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, Isotridecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy, Octadecyloxy, Nonadecyloxy, Eicosyloxy, 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2-Propoxyethoxy, 2-Isopropoxyethoxy, 2-Butoxyethoxy, 2- oder 3-Methoxypropoxy, 2- oder 3-Ethoxypropoxy, 2- oder 3-Propoxypropoxy, 2- oder 3-Butoxypropoxy, 2- oder 4-Methoxybutoxy, 2- oder 4-Ethoxybutoxy, 2- oder 4-Propoxybutoxy, 2- oder 4-Butoxybutoxy, 3,6-Dioxahexyloxy, 3,6-Dioxaoctyloxy, 4,8-Dioxanonxyloxy, 3,7-Dioxaoctyloxy,

3,7-Dioxanonyloxy, 4,7-Dioxaocetyloxy, 4,7-Dioxanonyloxy, 4,8-Dioxadecyloxy, 3,6,8-Trioxadecyloxy, 3,6,9-Trioxaundecyloxy, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyloxy oder 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyloxy.

In Formel II ist geeignetes C_1-C_{20} -Alkoxy, das durch Phenyl substituiert ist, z. B. Benzyl xy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

In Formel Ia, III oder VI ist geeignetes substituiertes Phenyl z. B. durch C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, Hydroxy oder Halogen substituiertes Phenyl. In der Regel können dabei 1 bis 3 Substituenten auftreten.

Halogen in Formel Ib, II, IV oder VI ist z. B. Fluor, Chlor oder Brom.

Reste W in Formel Ia sowie X^2 oder X^3 in Formel Ib sind z. B. Methylimino, Ethylimino, Propylimino, Isopropylimino oder Butylimino.

Reste R^1 bis R^{16} in Formel Ia sowie Y^9 bis Y^{12} in Formel II sind z. B. Dimethylsulfamoyl, Diethylsulfamoyl, Dipropylsulfamoyl, Dibutylsulfamoyl oder N-Methyl-N-ethylsulfamoyl.

C_2-C_{20} -Alkenyl sowie C_4-C_{20} -Alkandienyl in Formel II ist z. B. Vinyl, Allyl, Prop-1-en-1-yl, Methallyl, Ethallyl, But-3-en-1-yl, Pentenyl, Pentadienyl, Hexadienyl, 3,7-Dimethylocta-1,6-dien-1-yl, Undec-10-en-1-yl, 6,10-Dimethylundeca-5,9-dien-2-yl, Octadec-9-en-1-yl, Octadeca-9,12-dien-1-yl, 3,7,11,15-Tetramethylhexadec-1-en-3-yl oder Eicos-9-en-1-yl.

C_3-C_{20} -Alkenyloxy in Formel II ist z. B. Allyloxy, Methallyloxy, But-3-en-1-yloxy, Undec-10-en-1-yloxy, Octadec-9-en-1-yloxy oder Eicos-9-en-1-yloxy.

Z^6 in Formel IV bedeutet z. B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl oder 2-Ethylhexanoyl.

Wenn die Ringe A und/oder B in Formel V substituiert sind, so können als Substituenten z. B. C_1-C_6 -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkoxy, Phenoxy, Halogen, Hydroxy, Amino, C_1-C_6 -Mono- oder Dialkylamino oder Cyano in Betracht kommen. Die Ringe sind dabei in der Regel 1 bis 3-fach substituiert.

Reste E^3 , E^4 , Q^1 und Q^2 in Formel V sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl oder Hexyl.

Reste Q^1 und Q^2 sind weiterhin z. B. Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2- oder 3-Chlorpropyl, 2- oder 3-Brompropyl, 2-Carboxyethyl, 2- oder 3-Carboxypropyl, 2-Methoxycarbonyl-ethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2-Acryloyloxyethyl, 2- oder 3-Acryloyloxypropyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 2- oder 3-Methacryloyloxypropyl, 2-Hydroxysulfonyl-ethyl, 2- oder 3-Hydroxysulfonylpropyl, 2-Acetylaminethyl, 2- oder 3-Acetylaminopropyl, 2-Methylcarbamoyl-ethyl, 2-Ethylcarbamoyl-ethyl, 2- oder 3-Methylcarbamoylpropyl, 2- oder 3-Ethylcarbamoylpropyl, 2-Methylcarbamoyloxyethyl, 2-Ethylcarbamoyloxyethyl, 2- oder 3-Methylcarbamoyloxypropyl, 2- oder 3-Ethylcarbamoyloxypropyl, 2-(Trimethylammonium)ethyl, 2-(Triethylammonium)ethyl, 2- oder 3-(Trimethylammonium)propyl, 2- oder 3-(Triethylammonium)propyl, 2-(Triphenylphosphonium)ethyl oder 2- oder 3-(Triphenylphosphonium)propyl.

An^9 in Formel V leitet sich z. B. von Anionen organischer oder anorganischer Säuren ab. Besonders bevorzugt sind dabei z. B. Methansulfonat, 4-Methylbenzolsulfonat, Acetat, Trifluoroacetat, Heptafluorobutyrat, Chlorid, Bromid, Iodid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Nitrat, Hexafluorophosphat oder Tetraphenylborat.

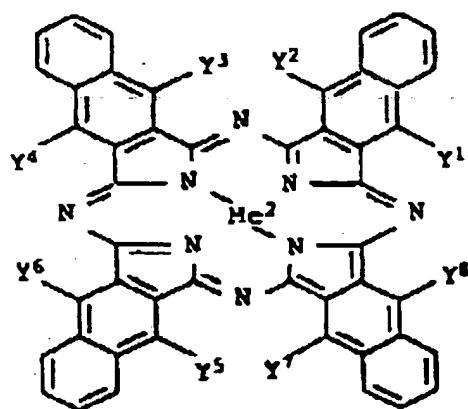
Reste J in Formel VI sind z. B. Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3-, 2,3- oder 1,4-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonamethylen, Decamethylen, Undecamethylen oder Dodecamethylen.

Reste T^2 , T^3 , T^4 und T^5 in Formel VI sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, 2-Methylbutyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Fluormethyl, Chlormethyl, Disfluormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, Heptafluoropropyl, 4-Chlorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Chlorhexyl, Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 2-Cyanobutyl, 4-Cyanobutyl, 5-Cyanopentyl, 6-Cyanoethyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 2-Aminobutyl, 4-Aminobutyl, 5-Aminopentyl, 6-Aminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, 5-Hydroxypentyl, 6-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl, 4-Isopropoxybutyl, 5-Ethoxypentyl, 6-Methoxyhexyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 4-Chlorbenzyl, 4-Methoxybenzyl, 2-(4-Methyl(phenyl)ethyl), Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 3-Carboxypropyl, 4-Carboxybutyl, 5-Carboxypentyl, 6-Carboxyhexyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Methoxycarbonylmethyl, 2-Methoxycarbonyl-ethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 3-Methoxycarbonylpropyl, 3-Ethoxycarbonylpropyl, 4-Methoxycarbonylbutyl, 4-Ethoxycarbonylbutyl, 5-Methoxycarbonylpentyl, 5-Ethoxycarbonylpentyl, 6-Methoxycarbonylhexyl oder 6-Ethoxycarbonylhexyl.

T^1 in Formel I ist z. B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Isopentyloxycarbonyl, Neopentyloxycarbonyl, tert-Pentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Heptyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl, Isooctyloxycarbonyl, Nonyloxycarbonyl, Isononyloxycarbonyl, Decyloxycarbonyl, Isodecyloxycarbonyl, Undecyloxycarbonyl, Dodecyloxycarbonyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Acetylmino, Carbamoyl, Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Monocyclohexylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl, Dimethylcarbamoyloxy oder Diethylcarbamoyloxy.

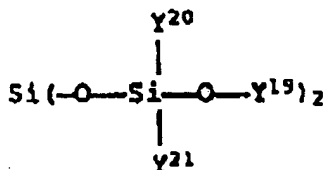
Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung von solchen Verbindungen, die aus der Klasse der metallfreien oder metallhaltigen Naphthalocyanine oder Nickel Dithiolen Komplexe stammen, wobei die Verbindungen aus der Klasse der metallfreien oder metallhaltigen Naphthalocyanine besonders zu nennen sind.

Hervorzuheben ist die erfindungsgemäße Verwendung von Naphthalocyaninen der Formel (IIa)



(IIa),

in der
 $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7$ und Y^8 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkyl oder
 C_1-C_{20} -Alkoxy und
 Me^2 zweimal Wasserstoff, zweimal Lithium, Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO, AlCl oder den Rest

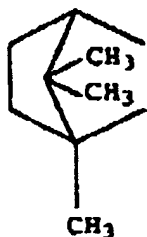


bedeuten, worin R^{19} für C_1-C_{13} -Alkyl oder $C_{10}-C_{20}$ -Alkadienyl und Y^{20} und Y^{21} unabhängig voneinander
jeweils für C_1-C_{13} -Alkyl oder C_2-C_4 -Alkenyl stehen.

Besonders hervorzuheben ist die erfindungsgemäße Verwendung von Naphthalocyaninen der Formel IIa, in
der $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7$ und Y^8 unabhängig voneinander jeweils Hydroxy, C_1-C_{20} -Alkoxy, insbesondere
 C_1-C_{10} -Alkoxy bedeuten. Die Alkoxyreste können dabei gleich oder verschieden sein.

Besonders hervorzuheben ist weiterhin die erfindungsgemäße Verwendung von Naphthalocyaninen der
Formel IIa, in der Me^2 zweimal Wasserstoff bedeutet.

Hervorzuheben ist weiterhin die erfindungsgemäße Verwendung von Nickel-Dithiolen-Komplexen der For-
mel III, in der L^1, L^2, L^3 und L^4 unabhängig voneinander jeweils Phenyl, C_1-C_{20} -Alkylphenyl, C_1-C_{20} -Alkoxy-
phenyl oder durch Hydroxy und C_1-C_{20} -Alkyl substituiertes Phenyl oder L^1 und L^2 sowie L^3 und L^4 jeweils
zusammen den Rest der Formel



bedeuten.

Besonders hervorzuheben ist weiterhin die erfindungsgemäße Verwendung von Nickel-Dithiolen-Komplexen
der Formel III, in der L^1 und L^4 jeweils Phenyl und L^2 und L^3 jeweils einen Rest der Formel
 $4-(C_2H_5-C(CH_3)_2)-C_6H_4$ bedeuten.

Die Phthalocyanine der Formel Ia sind an sich bekannt und z. B. in DE-B-10 73 739 oder EP-A-155 780
beschrieben oder können nach an sich bekannten Methoden, wie sie bei der Herstellung von Phthalocyaninen
oder Naphthalocyaninen zur Anwendung kommen und wie sie beispielsweise in F.H. Moser, A.L. Thomas "The
Phthalocyanines", CRC Press, Boca Rota, Florida, 1983, oder J. Am. Chem. Soc. Band 106, Seiten 7404 bis 7410,
1984, beschrieben sind, erhalten werden. Die Phthalocyanine der Formel Ib sind ebenfalls an sich bekannt und
z. B. in EP-A-155 780 beschrieben oder können gemäß den Methoden des obengenannten Standes der Technik
(Moser, J. Am. Chem. Soc.) erhalten werden.

Die Naphthalocyanine der Formel II sind ebenfalls an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-336 213,
EP-A-358 080, GB-A-2 168 372 oder GB-A-2 200 650 beschrieben oder können gemäß den Methoden des oben-
genannten Standes der Technik (Moser, J. Am. Chem. Soc.) erhalten werden.

Die Nickel-Dithiolen-Komplexe der Formel III sind ebenfalls an sich bekannt und beispielsweise in der

EP-A-192 215 beschrieben.

Die Aminiumverbindungen der Formel IV sind ebenfalls an sich bekannt und z. B. in US-A-3 484 467 beschrieben oder können gemäß den dort genannten Methoden erhalten werden.

Die Methinfarbstoffe der Formel V sind ebenfalls an sich bekannt und z. B. in der EP-A-464 543 beschrieben oder können gemäß den dort genannten Methoden erhalten werden.

Die Azulenquadratsäurefarbstoffe der Formel VI sind ebenfalls an sich bekannt und z. B. in der EP-A-310 080 oder US-A-4 990 649 beschrieben oder können gemäß den dort genannten Methoden erhalten werden.

Geeignete Lösungsmittel, die erfindungsgemäß mittels der oben näher bezeichneten Verbindungen markiert werden können, sind insbesondere organische Flüssigkeiten, beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, Pentanol, Isopentanol, Neopentanol oder Hexanol, Glykole, wie 1,2-Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 2,3- oder 1,4-Butylenglykol, Di- oder Triethylenglykol oder Di- oder Tripropylenglykol, Ether, wie Methyl-terbutylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -dimethylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -diethylether, 3-Methoxypropanol, 3-Isopropoxypropanol, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Diacetonalkohol, Ester, wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Petrolether, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Tetralin, Dekalin, Dimethylnaphthalin, Testbenzin, Mineralöl, wie Benzin, Kerosin, Dieselöl oder Heizöl, natürliche Öle, wie Olivenöl, Sojaöl oder Sonnenblumenöl oder natürliche oder synthetische Motoren-, Hydraulik- oder Getriebeöle, z. B. Fahrzeugmotorenöl oder Nähmaschinenöl, oder Bremsflüssigkeiten.

Besonders vorteilhaft verwendet man die obengenannten Verbindungen zum Markieren von Mineralölen, bei denen gleichzeitig eine Kennzeichnung gefordert wird, z. B. aus steuerlichen Gründen. Um die Kosten der Kennzeichnung gering zu halten, strebt man üblicherweise an, für die Färbung möglichst ausgiebige Farbstoffe zu verwenden. Jedoch sind selbst sogenannte farbstarke Farbstoffe in hoher Verdünnung in Mineralölen rein visuell nicht mehr wahrnehmbar.

Aus diesem Grund ist es von besonderem Vorteil, solche Markierstoffe zu verwenden, die ihr Absorptionsmaximum vom Bereich von 700 bis 1200 nm aufweisen, da sie mit geeigneten Instrumenten leicht detektiert werden können.

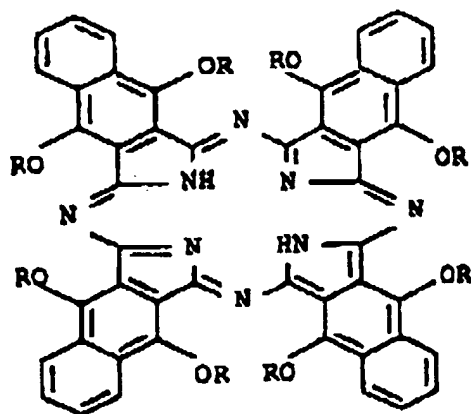
Zum Markieren der Flüssigkeiten, insbesondere aber von Mineralöl, werden die obengenannten Verbindungen im allgemeinen in Form von Lösungen angewandt. Als Lösungsmittel eignen sich vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Xylol. Um eine zu hohe Viskosität der resultierenden Lösungen zu vermeiden, wählt man im allgemeinen eine Konzentration an IR-Strahlung absorbierender Verbindung von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Mittels der obengenannten Verbindungen gelingt es sehr einfach, markierte Flüssigkeiten nachzuweisen, selbst wenn die Markierungssubstanzen nur in einer Konzentration von ungefähr 0,1 ppm vorliegen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

Es wurde soviel Farbstoff der Formel



in Dieseldieselkraftstoff gelöst, daß eine Lösung mit einem Gehalt an Farbstoff von 1000 ppm erhalten wurde.

Diese Lösung wurde stufenweise weiter verdünnt und ihre Absorption im nahen IR-Bereich im Vergleich mit reinem Dieseldieselkraftstoff mittels eines handelsüblichen Spektrometers (1 cm-Küvette) vermessen.

| Farbstoffgehalt in Dieselkraftstoff [ppm] | Absorption | Absorptionsmaximum [nm] |
|---|------------|----------------------------|
| 100 | >> 3 | — |
| 50 | 3,05 | 844,0 |
| 20 | 2,81 | 854,0 |
| 10 | 2,10 | 860,4 |
| 1 | 0,27 | 860,0 |

Ähnlich günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn man Naphthalocyane der obengenannten Formel (mit $R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ oder $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$) oder die im folgenden aufgeführten Farbstoffe zum Markieren verwendet.

Farbstoff 2

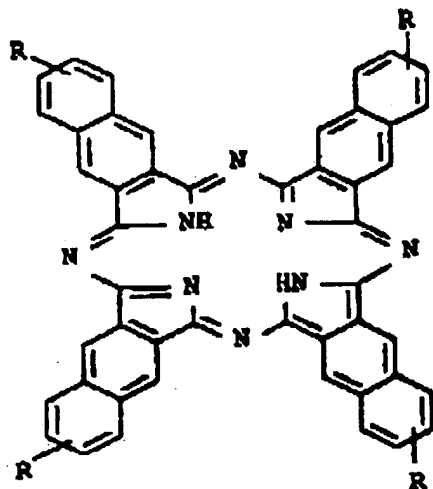
Hexadecaphenylthio-kupferphthalocyanin Farbstoff 3

ATetradecaphenylthio-kupferphthalocyanin

Farbstoff 4

Tetradecadodecylthio-kupferphthalocyanin

Farbstoff 5



($R = t\text{-C}_4\text{H}_9$)

Farbstoff 6

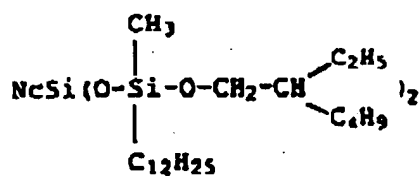
Hexadeca (4-tert-butylphenylthio)-kupferphthalocyanin

Farbstoff 7

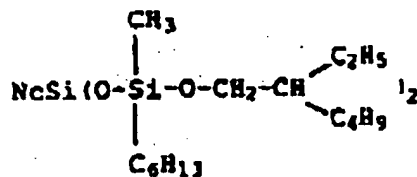
$\text{NaSi}[-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_2$

DE 42 24 301 A1

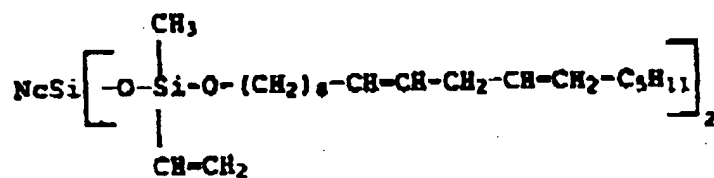
Farbstoff 8



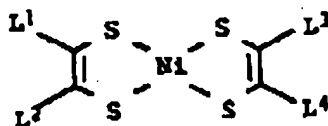
Farbstoff 9



Farbstoff 10

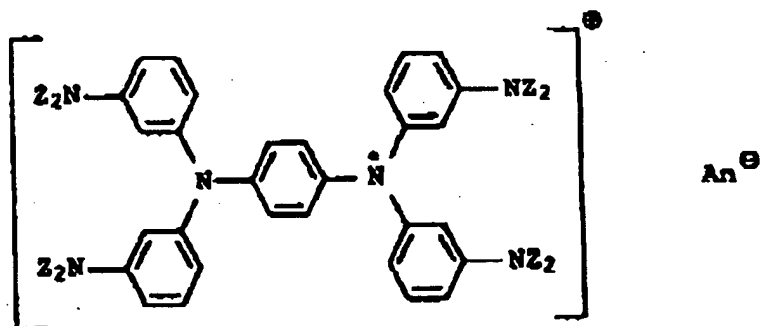


Farbstoffe 11 bis 15

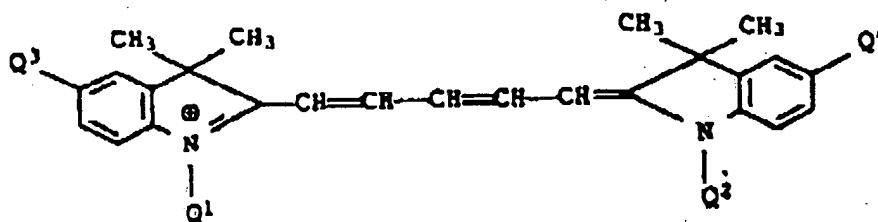


| Farbstoff-Nr. | L ¹ | L ² | L ³ | L ⁴ |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 11 | | C ₆ H ₅ | | C ₆ H ₅ |
| 12 | | C ₆ H ₅ | | C ₆ H ₅ |
| 13 | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ |
| 14 | | C ₆ H ₅ | | C ₆ H ₅ |
| 15 | | | | |

Farbstoffe 15 bis 18

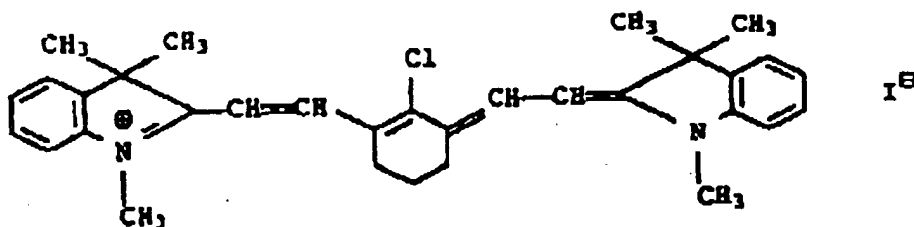


| Farbstoff Nr. | Z | An [⊖] |
|---------------|-------------------------------|------------------------------|
| 16 | C ₄ H ₉ | NO ₂ [⊖] |
| 17 | C ₂ H ₅ | NO ₂ [⊖] |
| 18 | C ₄ H ₉ | BF ₄ [⊖] |



| Farbstoff Nr. | Q ¹ | Q ² | Q ³ | Q ⁴ | An [⊖] |
|---------------|--|--|----------------|----------------|-------------------------------|
| 19 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | Cl | I [⊖] |
| 20 | CH ₃ | CH ₃ | H | H | I [⊖] |
| 21 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCNHC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCNHC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ | H | H | I [⊖] |
| 22 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CNHC}_6\text{H}_{13} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CNHC}_6\text{H}_{13} \end{array}$ | H | H | ClO ₄ [⊖] |
| 23 | C ₃ H ₆ SO ₃ [⊖] | C ₃ H ₆ SO ₃ H | H | H | Betain |

Farbstoff 24.



Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen aus der Klasse der metallfreien oder metallhaltigen Phthalocyanine, der metallfreien oder metallhaltigen Naphthalocyanine, der Nickel-Dithiolen-Komplexe, der Aminiumverbindungen von aromatischen Aminen, der Methinfarbstoffe oder der Azulenquadratsäurefarbstoffe, die ihr Absorptionsmaximum im Bereich von 700 bis 1200 nm aufweisen, als Markierungsmittel für Flüssigkeiten.
2. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus der Klasse der metallfreien oder metallhaltigen Naphthalocyanine oder der Nickel-Dithiolen-Komplexe stammen.